

# Oxygen sensor having enhanced stability to repetitive thermal shocks and having a shorter warm-up time

Patent number: DE3910272 (A1)

Publication date: 1989-10-19

Inventor(s): YAMADA TETSUSYO [JP]; MIZUTANI AKIO [JP]; HAYAKAWA NOBUHIRO [JP]

Applicant(s): NGK SPARK PLUG CO [JP]

Classification:

- international: G01N27/41; G01N27/407; G01N27/416; G01N27/417; G01N27/419; F02B75/02; G01N27/41; G01N27/407; G01N27/416; G01N27/417; F02B75/02; (IPC1-7): G01N27/50

- european: G01N27/407C; G01N27/407B; G01N27/417

Application number: DE19893910272 19890330

Priority number(s): JP19890069832 19890322; JP19880081785 19880401

Also published as:

DE3910272 (C2)

JP2062955 (A)

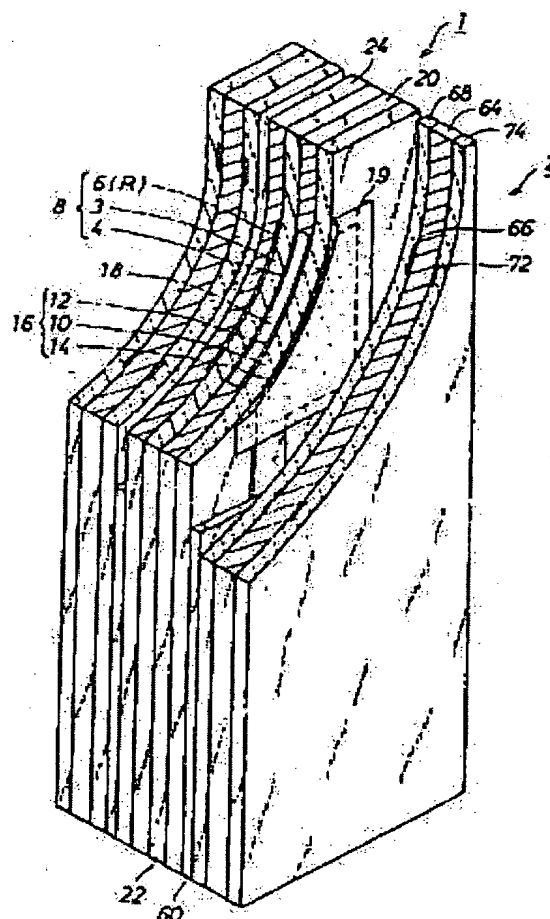
Cited documents:

DE3703707 (A1)

## Abstract of DE 3910272 (A1)

An oxygen sensor is proposed comprising at least one oxygen pumping element (16) which has a solid-electrolyte plate (10) and two porous electrodes (12, 14), one of which in each case is disposed on the outer faces of the solid-electrolyte plate (10), a gas diffusion chamber (18) which covers one of the porous electrodes (12), and a gas diffusion passage which connects the gas diffusion chamber (18) and the environment of the oxygen sensor (1), the thickness of the oxygen sensor being between 0.7 and 1.2 mm and the width being between 2.8 and 4.0 mm. The limited size (compact size) results in enhanced resistance to repeated thermal shocks and in a shorter warm-up time which in turn results in higher accuracy and higher response sensitivity in measuring the oxygen content.

FIG. 2



Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift  
⑪ DE 39 10 272 A 1

⑤ Int. Cl. 4:  
G01 N 27/50  
// F02D 41/14

⑳ Aktenzeichen: P 39 10 272.6  
㉔ Anmeldetag: 30. 3. 89  
㉕ Offenlegungstag: 19. 10. 89

DE 3910272 A1

③0 Unionspriorität: ③2 ③3 ③1  
01.04.88 JP P 63-81785 22.03.89 JP 1-69832

⑦1 Anmelder:  
NGK Spark Plug Co., Ltd., Nagoya, Aichi, JP

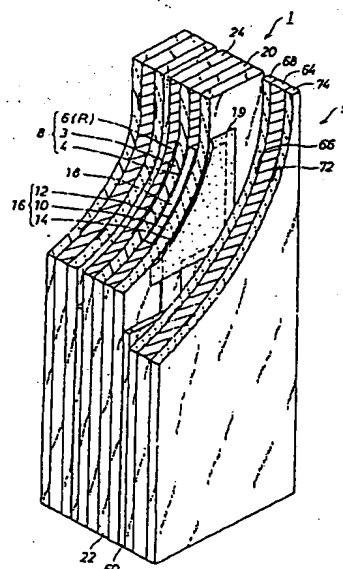
⑦4 Vertreter:  
Magenbauer, R., Dipl.-Ing.; Reimold, O., Dipl.-Phys.  
Dr.rer.nat.; Vetter, H., Dipl.-Phys. Dr.-Ing.,  
Pat.-Anwälte, 7300 Esslingen

⑦2 Erfinder:  
Yamada, Tetsusyo; Mizutani, Akio, Nagoya, Aichi,  
JP; Hayakawa, Nobuhiro, Chita, Aichi, JP

⑤4 Sauerstoffsensor mit höherer Beständigkeit bei sich wiederholenden thermischen Schocks und mit kürzerer Aufwärmzeit

Es wird ein Sauerstoffsensor vorgeschlagen mit wenigstens einem Sauerstoff-Pumpelement (16), das eine Festelektrolyt-Platte (10) und zwei poröse Elektroden (12, 14) aufweist, von denen jeweils eine an den Außenflächen der Festelektrolyt-Platte (10) angebracht ist, einer eine der porösen Elektroden (12) überdeckenden Gasdiffusionskammer (18) und einem die Gasdiffusionskammer (18) und die Umgebung des Sauerstoffsensors (1) verbindenden Gasdiffusionsdurchgang, wobei die Dicke des Sauerstoffsensors zwischen 0,7 und 1,2 mm und die Breite zwischen 2,8 und 4,0 mm liegt. Die begrenzte Größe führt zu einer höheren Widerstandsfähigkeit gegen wiederholte thermische Schocks und zu einer kürzeren Aufwärmzeit, die wiederum zu einer größeren Genauigkeit und einer höheren Ansprechempfindlichkeit bei der Messung des Sauerstoffgehalts führt.

FIG. 2



DE 3910272 A1

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft einen Sauerstoffsensor zur Erfassung des Sauerstoffgehalts im Abgas einer Brennkraftmaschine, um das Luft/Kraftstoff-Verhältnis in der Verbrennungskammer zu steuern. Insbesondere betrifft sie einen Sauerstoffsensor, bei dem Sauerstoff leitendes Festelektrolyt-Material verwendet wird.

Sauerstoffsensoren werden in Brennkraftmaschinen für Kraftfahrzeuge eingesetzt, um das Luft/Kraftstoff-Verhältnis in der Verbrennungskammer im Bereich des stöchiometrischen Wertes zu steuern, so daß der Kraftstoffverbrauch verbessert und das Abgas reiner wird. Ein bekannter Sauerstoffsensor weist ein Sauerstoffsensorelement mit einer ionenleitenden Festelektrolytplatte auf, auf die poröse Elektroden aufgedruckt sind. Das Sensorelement erzeugt eine Spannung entsprechend der Differenz des Sauerstoffgehalts zwischen dem das Objekt der Messung bildenden Gas (Abgas) und der umgebenden Luft.

Ein neuer Trend bei der Steuerung von Brennkraftmaschinen geht dahin, das Luft/Kraftstoff-Verhältnis nicht nur auf den stöchiometrischen Wert zu bringen, sondern auf irgend einen, den Arbeitsbedingungen der Brennkraftmaschine entsprechenden Wert, um sowohl eine bessere Effektivität der Brennkraftmaschine, wie auch eine weitere Verbesserung der Kraftstoff-effizienz und der Emission zu erhalten. Sauerstoffsensoren, die für diese variable Steuerung des Luft/Kraftstoff-Verhältnisses geeignet sind, wurden bereits entwickelt und sind z.B. in den japanischen veröffentlichten und ungeprüften Patentanmeldungen S52-72 286 und S53-66 292 beschrieben. Bei diesen Sensoren wird eine Gasdiffusionskammer gebildet, die eine der Elektroden einer Festelektrolytplatte überdeckt, und eine bestimmte Spannung wird zwischen den Elektroden angelegt, um das Objektgas in die Kammer durch einen Diffusionsprozeß einzuführen. Der elektrische Strom zwischen den Elektroden gibt gleichzeitig den Sauerstoffgehalt des Objektgases wieder.

Eine andere Ausführung eines Sauerstoffsensors ist in der japanischen veröffentlichten und ungeprüften Patentanmeldung S60-36 032 beschrieben, gemäß der der Sauerstoffsensor ein Sauerstoff-Pumpelement und ein Sauerstoff-Konzentrierungs-Zellenelement enthält, die parallel zueinander unter Bildung einer Gasdiffusionskammer dazwischen angeordnet sind. Der elektrische Strom zum Sauerstoff-Pumpelement wird so gesteuert, daß die Spannung zwischen den Elektroden des Sauerstoff-Konzentrierungselements konstant gehalten wird, während der Betrag des Stroms den Sauerstoffgehalt wiedergibt.

Eines der großen Probleme bei den bekannten Sauerstoffsensoren besteht darin, daß eine lange Zeit erforderlich ist, bis der Sensor nach dem Start der Brennkraftmaschine aktiv wird. Während dieser Periode (Aufwärmperiode) ist die Regelung des Luft/Kraftstoff-Verhältnisses der Brennkraftmaschine nicht möglich. Aus diesem Grunde werden seit kurzem Sauerstoffsensoren mit Heizeinrichtungen ausgestattet. Die Heizgeschwindigkeit sollte jedoch auf einen relativ niedrigen Wert begrenzt werden, weil ein zu schnelles Aufheizen einen thermischen Schock beim Sauerstoffsensor zur Folge hat, der den Sensor zerstören könnte.

## Kurze Darstellung der Erfindung

Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht darin, einen Sauerstoffsensor zu schaffen, der widerstandsfähig gegen thermische Schocks ist. Ein anderes Ziel besteht in der Schaffung eines Sauerstoffsensors, der sehr bald nach dem Start der Brennkraftmaschine betriebsfähig ist. Ein weiteres Ziel besteht darin, einen kompakten, genauen Sauerstoffsensor zu schaffen, der für eine anspruchsvolle, verfeinerte Steuerung einer Brennkraftmaschine geeignet ist.

Der Sauerstoffsensor gemäß der vorliegenden Erfindung weist wenigstens ein Sauerstoff-Pumpelement, eine Gasdiffusionskammer und einen Gasdiffusionsdurchgang auf. Das Sauerstoff-Pumpelement besteht aus einer Festelektrolytplatte und aus einer porösen Elektrode an beiden Außenseiten der Festelektrolytplatte. Die Gasdiffusionskammer überdeckt eine der porösen Elektroden. Der Gasdiffusionsdurchgang stellt die Verbindung der Gasdiffusionskammer mit der Umgebung des Sauerstoffsensors her. Das Hauptmerkmal der Erfindung besteht in der folgenden Dimensionierung der Elemente: Die Dicke des Sauerstoffsensors beträgt 0,7 bis 1,25 mm und seine Breite 2,8 bis 4,0 mm. Da die Gasdiffusionsrate durch die Dimensionierung der Gasdiffusionskammer gesteuert wird, beträgt die Dicke (Durchmesser) der Gasdiffusionskammer vorzugsweise zwischen 20 und 100  $\mu\text{m}$  (Mikrometer) und ihr Volumen vorzugsweise zwischen 0,05 und 1,0  $\text{mm}^3$ , um eine bessere Genauigkeit bei der Sauerstofffassung und eine schnellere Reaktion auf den Wechsel des Sauerstoffgehalts des Gases zu erhalten, das das Objekt der Messung ist.

Der Festelektrolyt setzt sich z.B. folgendermaßen zusammen: Yttriumoxid-Zirkoniumdioxid-Mischkristall (feste Lösung); Kalziumoxid-Zirkoniumdioxid-Mischkristall; Mischkristall von Zerdioxid, Phoriumdioxid oder Hafniumdioxid; Perowskit-Mischkristall; oder Mischkristall aus dreiwertigen Metalloxiden.

Die poröse Elektrode wird z.B. durch den folgenden Prozeß hergestellt: Platinpulver und Rhodiumpulver werden in ein Lösungsmittel gegeben, um eine Paste herzustellen. Die Paste wird auf die Festelektrolytplatte aufgedruckt, wobei ein bestimmtes Elektrodennmuster bzw. ein bestimmtes Elektrodenelement durch die Dickfilmentechnologie gebildet wird, und dann erfolgt eine Fixierung durch Brennen bzw. Glühen.

Die äußere Elektrode des Sauerstoff-Pumpelements, die in Kontakt mit dem das Objekt der Messung bildenden Gas steht, ist vorzugsweise von einer Schutzschicht bedeckt. Die Schutzschicht wird z.B. mittels der Dickfilmentechnologie hergestellt unter Verwendung von Aluminiumoxid, Spinell-Zirkoniumdioxid oder Mullit. An der inneren, die Gasdiffusionskammer überdeckenden Elektrode ist keine Schutzschicht erforderlich, weil eine schnellere Reaktion auf das durch den Festelektrolyt ungefilterte Objektgas bevorzugt wird.

Typischerweise wird die Gasdiffusionskammer zwischen dem Sauerstoff-Pumpelement und einem Sauerstoff-Konzentrierungselement gebildet. Die beiden Elemente werden miteinander über ein Abstandsglied verbunden, das eine Öffnung zwischen ihnen aufweist, wobei die Öffnung die Gasdiffusionskammer bildet. Das Abstandsglied besteht beispielsweise aus Aluminiumoxid, Spinell, Forsterit, Steakit oder Zirkoniumdioxid.

Der Gasdiffusionsdurchgang kann mit porösem Material gefüllt werden, um den Diffusionswiderstand zu erhöhen. Das vorstehend oder in den Ansprüchen definierte Volumen der Gasdiffusionskammer schließt nicht das Volumen des Gasdiffusionsdurchgangs ein. Das Volumen der Gasdiffusionskammer ist im wesentlichen durch die Fläche der Elektrode des Sauerstoff-Pumpelements und die Dicke der Gasdiffusionskammer bestimmt, d.h., durch die Spaltlänge zwischen dem Sauerstoff-Konzentrierungselement und dem Sauerstoff-Pumpelement.

Im allgemeinen wird eine Heizeinrichtung an der Außenfläche des Sauerstoffsensors befestigt. Das Heizelement wird separat hergestellt, um eine elektrische Störung des Sensors durch den Heizdraht zu verhindern. Der Heizdraht kann auf derselben Oberfläche wie die poröse Elektrode gebildet werden und diese umgeben.

Der erfindungsgemäße Sauerstoffsensor benötigt wenigstens das Sauerstoff-Pumpelement und die Gasdiffusionskammer, so daß erfindungsgemäße Sauerstoffsensoren folgendermaßen ausgestattet sein können: Mit dem Pumpelement und einem Sauerstoff-Konzentrierungselement; mit keinem Sauerstoff-Konzentrierungselement; mit Titandioxid bzw. Titanoxid (Titanit) -Sensor anstelle des Sauerstoff-Konzentrierungselements, der parallel zum Sauerstoff-Pumpelement angeordnet ist; mit einem Sauerstoff-Konzentrierungselement und einer Referenzluftkammer (atmosphärische Luft), die die äußere poröse Elektrode gegenüber der Gasdiffusionskammer in bezug auf das Sauerstoff-Konzentrierungselement überdeckt; und mit einer internen Referenzsauerstoffquelle, die mit der Umgebungsluft oder mit der Gasdiffusionskammer über einen Diffusionswiderstand verbunden ist, der durch die poröse, mit einer Abschirmungsschicht bedeckten Elektrode gebildet wird.

Der erfindungsgemäße und durch die Dimensionierungen definierte Sauerstoffsensor weist einen größeren Widerstand und eine größere Wirksamkeit auf, die über einem bestimmten Niveau liegen, und die Wärmekapazität ist geringer, weil die Größe ziemlich gering ist. Die geringe Größe erzeugt im wesentlichen eine starke Widerstandsfähigkeit gegen Bruch infolge von sich wiederholenden thermischen Schocks durch schnelles Aufheizen und schnelles Abkühlen. Dies gestattet ein schnelles Aufwärmen des Sauerstoffsensors nach dem Start der Brennkraftmaschine.

Da die Gasdiffusion durch den Gasdiffusionsdurchgang gesteuert wird, ist die Frequenzcharakteristik eines Sauerstoffsensors durch das Volumen der Gasdiffusionskammer (Meßvolumen) bestimmt. Wenn die Dicke (Spalt) der Gasdiffusionskammer klein ist, wird das Volumen der kleinen Kammer stärker bestimmend für die Gasdiffusionsgeschwindigkeit als der Widerstand des Gasdiffusionsdurchgangs, was zu einer verschlechterten Messgenauigkeit führt. Ist der Spalt auf der anderen Seite zu groß, kann die Pumprate des Sauerstoff-Pumpelements einen schnellen Wechsel der Sauerstoffkonzentration des Objektgases nicht folgen. Die definierten Dimensionierungen der Gasdiffusionskammer ergeben eine optimale Ausgewogenheit der Messgenauigkeit und der Ansprechempfindlichkeit.

#### Kurze Erläuterung der beigelegten Zeichnungen

Es zeigt

Fig. 1 eine perspektivische Ansicht eines Sauerstoffsensors eines Ausführungsbeispiels der vorliegenden Erfindung.

Fig. 2 eine aufgebrochene Darstellung des Sauerstoffsensors,

Fig. 3 ein Konstruktionsschema (Explosionsdarstellung) des Sauerstoffsensors,

Fig. 4 ein Konstruktionsschema einer Heizeinrichtung für den Sauerstoffsensor,

Fig. 5 ein Temperaturwechsel des Elements bei einem sich wiederholenden Hitzetest,

Fig. 6 ein Diagramm, das die Beziehung zwischen der Elementdicke und der tolerierbaren Anzahl von sich wiederholenden Hitzetestzyklen zeigt,

Fig. 7 ein Diagramm, das die Beziehung zwischen den Ergebnissen beim sich wiederholenden Hitzetest und der Dicke/Breite des Elements zeigt,

Fig. 8 eine Musterform des Heizdrahts,

Fig. 9 ein Diagramm, das die Beziehung zwischen der Breite des Elements und der Aufwärmzeit zeigt, die durch die erforderliche Zeit verkörpert wird, bis Vs 450 mV erreicht,

Fig. 10 ein Diagramm, das die Beziehung zwischen der Breite des Elements und der Aufwärmzeit zeigt, die durch die erforderliche Zeit repräsentiert wird, bis der Betrag von Vp1, 5 V erreicht,

Fig. 11 ein Zeitdiagramm während der Aufwärmung von Sauerstoffsensoren,

Fig. 12 ein Diagramm, das die Beziehung zwischen der Fläche der Ip-Elektrode und Vp zeigt,

Fig. 13 ein Diagramm, das die Beziehung zwischen dem Meßvolumen der Gasdiffusionskammer und der höchsten Betriebsfrequenz zeigt,

Fig. 14 ein Diagramm, das die Meßgenauigkeit bei einem Meßvolumen von 0,23 mm<sup>3</sup> zeigt,

Fig. 15 ein Diagramm, das die Meßgenauigkeit bei einem Meßvolumen von 0,75 mm<sup>3</sup> zeigt und

Fig. 16 ein Diagramm, das die Beziehung zwischen der Klebebreite und der tolerierbaren Anzahl von Hitzezyklen zeigt.

#### Ausführliche Beschreibung bevorzugter Ausführungsbeispiele

Gemäß der Darstellung in Fig. 2 ist ein die vorliegende Erfindung darstellender Sauerstoffsensor 1 schichtartig von zwei Heizeinrichtungen 2 umgeben, die zur Vereinfachung in Fig. 1 nicht dargestellt sind, wobei ein kleiner Spalt zwischen jeder Heizeinrichtung 2 und dem Sensor 1 vorgesehen ist. Der Sauerstoffsensor 1 weist ein Sauerstoff-Konzentrierungs-Zellenelement 8 und ein Sauerstoff-Pumpelement 16 auf. Das Sauerstoffkonzentrierungselement 8 besteht aus einer Festelektrolytplatte 3 und porösen Elektroden 4 und 6, die an gegenüberliegenden Flächen der Festelektrolyt-Platte 3 angeordnet sind. Das Sauerstoff-Pumpelement 16 besteht

ebenfalls aus einer Festelektrolyt-Platte 10 und porösen Elektroden 12 und 14 an deren gegenüberliegenden Flächen. Zwischen den beiden Elementen 8 und 16 sind innere Abstandsglieder 20 und 22 zur Bildung einer Gasdiffusionskammer 18 vorgesehen.

Der Sauerstoffsensor 1 weist weiterhin gemäß Fig. 3 eine an der äußeren Elektrode 6 des Sauerstoff-Konzentrierungselements 8 angeordnete Abschirmungsschicht 24 sowie eine Schutzschicht 19 für die poröse Elektrode 14 auf.

Die Festelektrolyt-Platte 10 des Sauerstoff-Pumpelements 16, das gemäß Tabelle 1 dimensioniert ist, besteht hauptsächlich aus einem Mischkristall (feste Lösung, Solid Solution) von Yttriumoxid und Zirkoniumdioxid. Jede ihrer porösen Elektroden 12 und 14 weist eine Fläche von 8 mm<sup>2</sup> auf und besteht aus einer Mischung von Platin mit Yttriumoxid-Zirkoniumdioxid-Mischkristall.

Das Sauerstoff-Konzentrierungselement 8 ist ebenfalls — ähnlich wie das Sauerstoff-Pumpelement 16 — aus einer Festelektrolytplatte 3 aus Yttriumoxid-Zirkoniumdioxid-Mischkristall und porösen Elektroden 4 und 6 gebildet, die mit den Elektroden 12 und 14 vergleichbar sind.

Die Abschirmungsschicht 24 besteht aus einem Zirkoniumdioxid-Mischkristall und isoliert die äußere Elektrode 6 vom umgebenden, das Objekt bildenden Gas, um die äußere Elektrode 6 des Sauerstoff-Konzentrierungselements 8 als interne Referenzsauerstoffquelle *R* benutzen zu können. Die äußere poröse Elektrode 6 ist so ausgebildet, daß bei ihrem Gebrauch als interne Referenzsauerstoffquelle das innerhalb der Elektrode 6 gebildete Sauerstoffgas zur Gasdiffusionskammer 18 geführt wird. Gemäß Fig. 3 wird ein Gasdiffusionspfad mit einem bestimmten Diffusionswiderstand durch einen porösen Isolator 36, ein leitfähiges Glied 38, ein Durchgangsloch 40 und eine Zuleitung 42 der inneren porösen Elektrode 4 gebildet. Der poröse Isolator 36 besteht aus Aluminiumoxid und das leitfähige Glied 38 aus demselben Material, aus dem die poröse Elektrode 6 besteht. Das in der porösen Elektrode 6 erzeugte Sauerstoffgas diffundiert durch den Diffusionspfad.

Die inneren, U-förmigen Abstandsglieder 20 und 22 zwischen dem Sauerstoff-Konzentrierungselement 8 und dem Sauerstoff-Pumpelement 16 bestehen aus Aluminiumoxid und sind einander gegenüber unter Bildung der Gasdiffusionskammer 18 an den inneren Elektroden 4 und 12 angeordnet. Die Abstandsglieder 20 und 22 sind voneinander durch einen schmalen Zwischenraum geteilt, um dazwischen Durchgänge 46 und 50 zu bilden, um das umgebende und das Objekt der Messung bildende Gas in die Gasdiffusionskammer 18 einzuführen. Poröse Klötze 48 und 52 aus Aluminiumoxid füllen die Durchgänge 50 und 46, um die Gasdiffusion zu regulieren.

Tabelle 1

## Sensor

Element	Dicke (mm)	Breite (mm)	Länge (mm)
Festelektrolyt Substrat	0,36	3,6	45
Poröse Elektrode	—	2,0	4,0
Inneres Abstandsglied	0,06	—	—
Isolator	0,36	3,6	45
Gasdiffusionskammer	0,06	2,0	4,0

Gewöhnlich wird eine Isolierschicht von 10 bis 20 µm (Mikrometer) Dicke an der Außenfläche des Sauerstoffsensors 1 mit Ausnahme der porösen Elektrode 14 gebildet, jedoch ist dies in den Fig. 1 und 2 zur Vereinfachung nicht dargestellt.

Die Heizeinrichtung 2 weist eine Dimensionierung gemäß Tabelle 2 auf und ist an beiden Seiten des Sauerstoffsensors 1 mittels eines Abstandsglieds von 60 bis 100 µm (Mikrometer) Dicke aus hitzebeständigem Kleber angeordnet, wie dies in Fig. 2 dargestellt ist. Gemäß Fig. 4 weist die Heizeinrichtung 2 ein U-förmiges, gewelltes Heizelement 66 an der Seite eines Substrats 64 auf, das den Sauerstoffsensor 1 verkleidet. Das Heizelement 66 ist durch eine innere, plattenförmige Schicht 68 aus Aluminiumoxid abgedeckt. Auf der anderen Seite des Substrats 64 ist ein weiteres Element 72 angeordnet, das mit dem Heizelement 66 über ein Durchgangsloch 70 verbunden ist. Das zweite Element 72 verhindert die elektrische Verschiebung (Wanderung) und ist durch eine äußere plattenförmige Schicht 74 abgedeckt.

Tabelle 2

## Heizeinrichtung

Element	Dicke (mm)	Breite (mm)	Länge (mm)
Externes Abstandsglied	0,1	3,6	45
Innere plattenförmige Schicht	0,3	3,6	45
Substrat-Schicht	0,5	3,6	45
Äußere plattenförmige Schicht	0,3	3,6	45

Das zweite Element 72 weist im wesentlichen die gleiche Gestalt wie das Heizelement 66 auf und ist lediglich mit der Kathode des Heizelements über das Durchgangsloch 70 verbunden. Das zweite Element 72 verhindert, daß das Heizelement 66 durch die Wanderung selbst kleiner Anteile von einfließenden Bestandteilen, wie  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}$  und  $\text{MgO}$  in das Substrat 64 zwischen der Anode und der Kathode des Heizelements 66 durch die hohe Temperatur und die hohe angelegte Spannung bricht. Die Aufgabe des zweiten Elements 72 besteht also darin, die Wanderung solcher Bestandteile zwischen sich und dem Heizelement 66 zu verbessern um die Wanderung beim Heizelement 66 selbst zu verringern.

### Herstellung

Der Herstellungsprozeß des Sauerstoffsensors 1 und der Heizeinrichtung 2 wird im folgenden anhand von Fig. 3 erläutert.

Zunächst werden Mutterplatten für die Festelektrolytplatten 3 und 10 des Sauerstoff-Pumpelements 16 und des Sauerstoff-Konzentrierungselements 8 aus einer Mischung von Yttriumoxid-Zirkoniumdioxid-Pulver, 2,5 Gewichtsprozent Siliciumoxid (als Schichtkleber), Bindemittel vom PVB-Typ und organischem Lösungsmittel unter Verwendung der "doctor-blade"-Methode hergestellt.

Dann werden die porösen Elektroden 4, 6, 12 und 14 auf die Mutterplatten mit Hilfe des folgenden Verfahrens aufgedruckt. Platinpulver mit einer spezifischen Oberfläche von weniger als  $10 \text{ m}^2/\text{g}$  (vorzugsweise  $4 - 6 \text{ m}^2/\text{g}$ ), das geeignetes Pulvermaterial mit 16 Gewichtsprozent Zellulose oder PVB-Bindemittel enthält, wird in ein Lösungsmittel, wie z. B. Butylcarbitol eingebracht, um eine Paste herzustellen. Die Paste wird auf die Mutterplatten mittels einer die Formausnehmungen aufweisenden Maske aufgedruckt. Pastöses Aluminiumoxid wird weiterhin auf die äußere Elektrode 14 des Sauerstoff-Pumpelements 16 aufgebracht und ergibt die Schutzschicht 19.

Für die inneren Abstandsglieder 20 und 22 werden Mutterplatten aus Aluminiumoxid gebildet und auf das Sauerstoff-Pumpelement 16 aufgebracht. Eine Paste eines anderen Aluminiumoxid-Materials wird in den Spalt zwischen den Armen der inneren Abstandsglieder 20 und 22 eingefüllt, um den die Gasdiffusion regulierenden Durchgänge 46, 50 zu bilden.

Das Sauerstoff-Konzentrierungselement 8, das Pumpelement 16 und die inneren Abstandsglieder 20, 22 werden übereinander angeordnet, und die Abschirmungsschicht 24 wird auf den Stapel aufgepreßt. Der Stapel wird bei  $1500^\circ\text{C}$  eine Stunde lang gebrannt, um den Sauerstoffsensor 1 herzustellen.

Die Heizeinrichtungen 2 werden getrennt vom Sauerstoffsensor 1 hergestellt. Das Heizelement 66 und das zweite Element 72 werden auf der unbehandelten Substratplatte 64 aufgedruckt, und die Plattenform mit den Schichten 68 und 74 werden darübergelegt. Das Rohmaterial wird zur Herstellung eines Heizelements 2 gebrannt. Die Heizelemente 2 werden an beiden Seiten des gebrannten Sauerstoffsensors 1 mittels externer Abstandsglieder 60 dazwischen unter Verwendung von hitzebeständigem, anorganischem Klebemittel befestigt.

### Arbeitsweise

Der Sauerstoffsensor 1 arbeitet folgendermaßen.

Zunächst wird eine vorbestimmte Spannung (z.B. 5 V) über einen vorbestimmten Widerstand (z.B.  $250 \text{ KOhm}$ ) zwischen den porösen Elektroden 4 und 6 des Sauerstoff-Konzentrierungselements 8 angelegt, wobei die äußere Elektrode 6 als Anode und die innere Elektrode 4 als Kathode verwendet wird. Dieses bewirkt einen elektrischen Strom durch die Festelektrolyt-Platte 3 und entsprechend wird Sauerstoff von der Gasdiffusionskammer 18 zur inneren Referenzsauerstoffquelle R transportiert (die tatsächlich die äußere Elektrode 6 ist).

Wenn der Sauerstoff-partialdruck in der inneren Referenzsauerstoffquelle R größer als der in der Gasdiffusionskammer 18 wird, so wird eine Spannung zwischen den Elektroden 4 und 6 entsprechend dem Verhältnis der Partialdrücke erzeugt. Die Spannung verändert sich schrittweise über den stöchiometrischen Wert des Luft/Kraftstoff-Verhältnisses (d.h. zwischen "reichen" und "mageren" Zuständen des Gases in der Gasdiffusionskammer 18), und die Spannungsdifferenz liegt in der Größenordnung von 100 mV.

Das Sauerstoff-Pumpelement 16 pumpt Sauerstoff von der Gasdiffusionskammer 18 zur Umgebung oder umgekehrt, um den Gaszustand in der Gasdiffusionskammer 18 im wesentlichen auf dem stöchiometrischen Wert ( $\lambda = 1$ ) zu halten, ohne Rücksicht auf den Gaszustand der Umgebung. Das bedeutet, das Luft/Kraftstoff-Verhältnis des betreffenden Gases (Abgas der Brennkraftmaschine) wird durch den elektrischen Strom  $I_p$  des Sauerstoff-Pumpelements 16 vorgegeben, wenn die Spannung zwischen den Elektroden 4 und 6 des Sauerstoff-Konzentrierungselements 8 auf einem vorbestimmten Wert liegt. Alternativ hierzu kann das Luft/Kraftstoff-Verhältnis durch die Spannung zwischen den Elektroden 4 und 6 des Sauerstoff-Konzentrierungselements 8 vorgegeben werden, wenn das Sauerstoff-Pumpelement 16 einen konstanten Sauerstofffluß mittels eines festgelegten Pumpstroms  $I_p$  pumpt.

### Test

Verschiedene Tests des erfindungsgemäßen Sauerstoffsensors und vergleichbarer bekannter Sauerstoffsensoren werden nun beschrieben. Die Tests 1 und 2 betreffen die Auswirkung der Sensordimensionierung auf die Widerstandsfähigkeit gegen thermischen Schock. Die Tests 3, 4 und 5 betreffen die Aufwärmcharakteristiken der Sensoren. Die Tests 6, 7 und 8 betreffen die Auswirkung des Volumens der Meßkammer auf die Ansprechempfindlichkeit der Sensoren. Der Test 9 betrifft die Auswirkung der Klebebreite auf die tolerierbare Zahl von Heizzyklen.

## Test 1

Es werden Sauerstoffsensoren mit verschiedenen Breiten  $w$  und Dicken  $t$  (Fig. 1) vorbereitet, und ein sich wiederholender Heiztest wird für die Sensoren durchgeführt. Ein Zyklus des Tests ist gemäß Fig. 5 folgendermaßen zusammengestellt: Aufheizen in einer Brennerflamme von  $1250 \pm 50^\circ\text{C}$  für 60 Sekunden; natürliches Abkühlen bei einer Temperatur von  $20 \pm 10^\circ\text{C}$  für 60 Sekunden; und Gebläsekühlung bei  $20 \pm 10^\circ\text{C}$  Lufttemperatur für 60 Sekunden.

Zuerst wird die thermische Schockbeständigkeit bei Sensoren gemessen, die eine feste Breite  $w$  von 4,0 mm und verschiedene Dicken  $t$  aufweisen. Die Beständigkeit gegen thermischen Schock wird durch die tolerierbare maximale Anzahl von Hitzetest-Zyklen gemessen, bis das Substrat des Sensors durch die Dickenabmessung hindurch gestattet. Das Kriterium für die Gasleitfähigkeit ist die Zyklusnummer, bei der die Spannung  $V_s$ , die durch das Sauerstoff-Konzentrierungselement erzeugt wird (Zellenspannung), unter 800 mV absinkt, unter der Bedingung, daß der Pumpstrom  $I_p = 0$  ist in "reichem" Gas bei  $800^\circ\text{C}$ .

Das Testergebnis ist in Fig. 6 wiedergegeben, wobei Sensoren mit einer Dicke  $t$  von weniger als 1,25 mm eine exzellente Widerstandsfähigkeit gegen thermischen Schock aufweisen.

## Test 2

Die den thermischen Schocktest betreffenden Ergebnisse sind in Fig. 7 für Sensoren mit verschiedenen Breiten ( $w$ ) und Dicken ( $t$ ) zusammengestellt. In dieser Figur zeigt ein offener Kreis, daß der entsprechend dimensionierte Sensor mehr als 200 Zyklen des sich wiederholenden Hitzetests überstanden hat, ein Dreieck zeigt, daß der Sensor eine Gasdiffusion bei weniger als 200 Zyklen zuläßt, und der ausgefüllte Kreis zeigt, daß die Gasdiffusion aufgrund zu dünner Elektrolytplatte stattfindet.

Wie in Fig. 7 erkennbar ist, weisen Sensoren mit einer Dicke  $t$  zwischen 0,7 und 1,25 mm (vorzugsweise 0,9 bis 1,15 mm) und einer Breite  $w$  zwischen 2,8 und 4,0 mm eine hohe Widerstandsfähigkeit gegen thermischen Schock auf (d. h. sie haben eine hohe Widerstandsfähigkeit gegen Gasdiffusion, selbst nach mehr als 200 Zyklen des sich wiederholenden Hitzetests).

Die untere Grenze der Breite  $w$  von 2,8 mm der Sensoren ergibt sich folgendermaßen aus der Begrenzung der Auslegung.

Wie aus Fig. 8 hervorgeht, weist der zentrale Abstandsstreifen  $w_1$  des Heizelements der Heizeinrichtung eine Dicke auf, die mehr als das 1,5fache der Dicke  $t_b$  der Substratplatte beträgt (insbesondere beträgt  $w_1$  mehr als 0,8 mm), um in ausreichender Weise die Wanderung zu verhindern. Die Breite des Heizdrahts erfordert mehr als 0,4 mm entsprechend der Drucktoleranz und zur Erzielung eines ausreichenden Widerstandes, und die Gesamtbreite  $w_2$  des gewellten Bereichs erfordert mehr als 0,8 mm. Die Breite  $w_3$  der Ränder zum Befestigen bzw. Ankleben des Sensors erfordert 0,5 mm. Daher beträgt die minimale Gesamtbreite  $w_h$  der Heizeinrichtung

$$\begin{aligned} w_h &= w_1 + 2 \cdot w_2 + 2 \cdot w_3 \\ &= 0,8 + 2 \times 0,8 + 2 \times 0,5 \\ &= 3,4 \text{ mm.} \end{aligned}$$

Unter Berücksichtigung des Schrumpfungsverhältnisses (1,23 bis 1,24) durch das Glühen beträgt die minimale Breite der Heizeinrichtung  $w_h$  2,8 mm.

Für die minimale Breite des Sauerstoffsensors weist der Zuführungsdraht für eine poröse Elektrode 0,5 mm auf und die Breite der Elektrode erfordert das 1,5fache der Breite des Zuführungsdrahts (d. h. 0,75 mm). Inklusive der Breiten  $2 \times a$  ( $2 \times 0,7$  mm) der Befestigungsänder beträgt die minimale Breite des Sensors 2,15 mm (ungefähr 2,2 mm). Da der Sauerstoffsensor durch die Heizeinrichtung beheizt wird, sollte die minimale Breite des Sauerstoffsensors der der Heizeinrichtung (2,8 mm) entsprechen, um den Sensor effektiv aufzuheizen und eine ausreichende Ansprechempfindlichkeit zu erzielen.

## Test 3

Die Aufwärmcharakteristik wird für Sensoren mit einer festen Dicke  $t$  von 1,25 mm und verschiedenen Breiten  $w$  getestet. Die Aufwärmzeit ist die Zeit bis die vom Sauerstoff-Konzentrierungselement erzeugte Spannung  $V_s$  (Zellenspannung) 450 mV übersteigt. Die Ergebnisse sind in Fig. 9 dargestellt, wobei Sensoren mit Breiten  $w$  von weniger als 4,0 mm eine gute Aufwärmcharakteristik aufweisen (d. h. die Aufwärmzeit beträgt weniger als 25 Sekunden). Bekannte Sauerstoffsensoren desselben Typs weisen Dicken  $t$  von 1,45 bis 1,8 mm und Breiten  $w$  von 5,5 bis 7 mm auf und benötigen mehr als 90 Sekunden um die Spannung von 450 mV zu erzeugen.

## Test 4

Ein anderer Aufwärmtest wird durch Messung der Zeit durchgeführt, bis die Pumpspannung  $V_p$  1,5 V überschreitet. Fig. 10 zeigt die Ergebnisse, wobei Sensoren mit Breiten  $w$  von weniger als 4,0 mm gute Aufwärmcharakteristiken mit weniger als 42 Sekunden aufweisen. Bei den vorstehend beschriebenen bekannten Sensoren sind mehr als 120 Sekunden erforderlich, um die Pumpspannung von 1,5 V zu erzeugen.

## Test 5

Ein Aufwärmtest mit verschiedenen Sensoren wird an einer tatsächlichen 1,6 Liter-4-Takt-Brennkraftmaschi-

ne durchgeführt. Die Ausführungsform gemäß der vorliegenden Erfindung ist ein Gesamtbereichs-Sauerstoffsensoren (mit I bezeichnet), dessen Heizeinrichtung mit 13 V beaufschlagt ist. Vergleichbare Sensoren sind: Ein Gesamtbereichs-Sauerstoffsensoren mit einer ständig heizenden Heizeinrichtung (II), ein Lambda-Sauerstoffsensoren mit einer Heizeinrichtung (III), und ein Lambda-Sauerstoffsensoren ohne Heizeinrichtung (IV). Fig. 11 zeigt Veränderungen der Pumpspannung  $V_p$ , der Zellenspannung  $V_s$ , der Wassertemperatur und der Abgastemperatur während der Aufwärmperiode der Brennkraftmaschine. Beim Ausführungsbeispiel (I) werden nur 26 Sekunden benötigt, bis die Zellenspannung  $V_s$  450 mV erreicht, und 30 Sekunden bis die Pumpspannung  $V_p$  1,5 V erreicht. Eine Aktivierungszeit ist durch die Zeit definiert, bis das Ausgangssignal eines Sensors gleich dem des ständig beheizten Sensors (II) wird. Die Aktivierungszeit des Ausführungsbeispiels (I) beträgt 30 Sekunden, was kürzer ist als die der zum Vergleich herangezogenen Lambda-Sensoren, die jeweils 42 und 48 Sekunden für den Lambda-Sensoren (III) und den Lambda-Sensoren (IV) beträgt.

Die folgenden Tests dienen zur Prüfung der Ansprechempfindlichkeit und der Genauigkeit der Sauerstoffmessung. Optimale Dimensionierungen der Sauerstoffsensoren können aus den Tests abgeleitet werden.

#### Test 6

Dieser Test führt zur Erkennung einer günstigen Fläche der Elektroden des Sauerstoff-Pumpelements. Die Pumpspannung  $V_p$  von Sensoren mit verschiedenen Elektrodenflächen wird gemessen bei einem auf den Wert 0,8 fixierten Luft/Kraftstoff-Verhältnis des betreffenden Gases (d.h.,  $\lambda = 0,8$ ) und einer Temperatur von 800° C. Fig. 12 zeigt die Ergebnisse, wobei Elektrodenflächen über 3,0 mm<sup>2</sup> eine günstige Pumpspannung  $V_p$  von weniger als 2,0 V erzeugen. Wie vorstehend beschrieben, beträgt die erforderliche Breite der Elektrode das 1,5fache der Breite ihres Zuführungsdrahts. Wenn die praktische Minimalbreite des Zuführungsdrahts 0,5 mm beträgt, ergibt sich dadurch eine Elektrodenbreite von 0,75 mm und konsequenterweise beträgt die Länge der Elektrode  $3,0/0,75 = 4$  mm.

#### Test 7

Dieser Test erbringt ein günstiges Volumen der Gasdiffusionskammer, das eine ausreichende Ansprechempfindlichkeit zu Wechseln im betreffenden Gas führt (Frequenzcharakteristik). Das Maß der Ansprechempfindlichkeit ist die Frequenz des Wechsels, wenn ein Verstärkungsfaktor ( $\Delta V_p / \Delta I_p$  Decibel) zu Null wird (d.h.,  $\Delta V_p / \Delta I_p = 1$ ). Fig. 13 zeigt die Ergebnisse, wobei kleinere Kammervolumina bessere (höhere) Charakteristiken ergeben. Da in der Praxis Brennkraftmaschinen eine Frequenz über 10 Herz erfordern, ist ein Kammervolumen von 0,05 – 1,0 mm<sup>3</sup> vorzuziehen, um derartig schnellen Wechseln zu genügen.

#### Test 8

Dieser Test erbringt die Messgenauigkeit der Sauerstoffsensoren. Das Verhältnis zwischen dem Pumpstrom  $I_p$  und der Zellenspannung  $V_s$  wird für die betreffenden Gase bei verschiedenen Luft/ Kraftstoff-Verhältnissen gemessen. Sensoren von hoher Genauigkeit erzeugen  $V_s$ - $I_p$ -Kurven mit steilem Kipp-Punkt (Z-förmige Kurven) und derartige Kurven sind bei diesem Test bevorzugt. Fig. 14 betrifft die Kurve für den Sauerstoffsensoren mit einem Kammervolumen von 0,23 mm<sup>3</sup>, und Fig. 15 betrifft ein Volumen von 0,75 mm<sup>3</sup>, von denen beide innerhalb des im Test 7 bestimmten bevorzugten Bereichs liegen. Beide Sensoren zeigen einen steilen Kurvenverlauf im Kipp-Punkt, der eine hohe Meßgenauigkeit verspricht.

Da gemäß dem Test 6 die Elektrodenfläche kleiner als 3 mm<sup>2</sup> sein sollte und das Kammervolumen das Produkt der Fläche und der Dicke der Gasdiffusionskammer (oder der Spaltlänge) ist, sollte die Kammerdicke bzw. der Kammerdurchmesser zwischen 20 und 100 µm (Mikrometer) liegen. Dabei ist ein Wert von 30 bis 100 µm (Mikrometer) zur Erzielung einer besseren Meßgenauigkeit und einer schnelleren Ansprechempfindlichkeit vorzuziehen. Wenn die Kammerdicke weniger als 20 µm (Mikrometer) beträgt, wird die Geschwindigkeit der Gasdiffusion von der kleinen Dicke reguliert, so daß die  $V_s$ - $I_p$ -Kurve nicht den steilen Kipp-Punkt zeigen würde.

#### Test 9

Hier wird der optimale Wert der Randbreite  $a$  bestimmt, die gemäß Fig. 1 den Rand zwischen einer Elektrode und der Kante der Elektrolytplatte betrifft, um den Sensor und die Heizeinrichtung zu verbinden. Sensoren mit einer festen Breite  $w$  von 4,0 mm, einer festen Dicke  $t$  von 1,2 mm und verschiedenen Randbreiten  $a$  werden dem sich wiederholenden Hitzetest unterzogen. Die in Fig. 16 dargestellten Ergebnisse zeigen, daß eine Randbreite von mehr als 0,7 mm eine gute Widerstandsfähigkeit bezüglich wiederholten thermischen Schocks ergibt (d.h., nach 200 Zyklen erfolgt keine Auftrennung).

Wie aus den Tests hervorgeht, weisen die erfindungsgemäßen Sauerstoffsensoren eine gute Widerstandsfähigkeit bei vielen Zyklen schneller Aufheizung und schneller Abkühlung auf. Dies zeigt, daß die Sensoren sehr schnell nach dem Start der Brennkraftmaschine aufgeheizt werden können, was eine frühere Regelung der Verbrennung ermöglicht. Die reduzierte Größe der Gasdiffusionskammer hebt die Frequenzcharakteristik des Sauerstoffsensors in bezug auf den Wechsel des Sauerstoffgehalts des betreffenden Gases an.

Wenn die Dicke  $t$  des Sauerstoffsensors zwischen 0,7 und 1,25 mm liegt, vorzugsweise zwischen 0,9 und 1,15 mm, und die Breite  $w$  zwischen 2,8 und 4,0 mm liegt, weist der Sensor eine sehr starke Widerstandsfähigkeit gegen wiederholte thermische Schocks auf, d.h., die Schichtung der Elemente bricht nicht, so daß kein Leckverlust des betreffenden Gases aus der Gasdiffusionskammer auch nach langem Gebrauch stattfindet. Die reduzierte Größe verkürzt auch die Aufwärmzeit, so daß ein früherer Start der Regelung der Brennkraftmaschine



möglich ist.

Andererseits ist die Dimensionierung nicht zu klein, was Herstellungsprobleme mit sich bringen könnte. Wenn die Substratelektrolytplatte des Sauerstoffsensors zu klein wird, gelangt in der Materialpaste für die Elektroden enthaltenes Lösungsmittel in die Rohmaterialplatte für die Substratplatte, so daß die Rohmaterialplatte deformiert wird. Weiterhin gewährleistet eine maßvolle Größe eine sehr stabile Qualität der Produkte.

#### Patentansprüche

1. Sauerstoffsensor mit wenigstens einem Sauerstoff-Pumpelement (16), das eine Festelektrolyt-Platte (10) und zwei poröse Elektroden (12, 14) aufweist, von denen jeweils eine an den Außenflächen der Festelektrolyt-Platte (10) angebracht ist, einer eine der porösen Elektroden (12) überdeckenden Gasdiffusionskammer (18) und einem die Gasdiffusionskammer (18) und die Umgebung des Sauerstoffsensors (1) verbindenden Gasdiffusionsdurchgang (46, 50), wobei die Dicke des Sauerstoffsensors (1) zwischen 0,7 und 1,25 mm und die Breite des Sauerstoffsensors (1) zwischen 2,8 und 4,0 mm liegt.

2. Sauerstoffsensor nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Gasdiffusionsdurchgang (46, 50) einen Widerstand gegen den Gasfluß bildet und daß das Volumen der Gasdiffusionskammer (18) zwischen 0,05 und 1,0 mm<sup>3</sup> beträgt.

3. Sauerstoffsensor nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß weiterhin ein Sauerstoff-Konzentrierungselement (8) vorgesehen ist, das eine zweite Festelektrolyt-Platte mit einer der Größe der ersten Festelektrolyt-Platte (10) des Sauerstoffpumpelements (16) entsprechenden Größe und zwei poröse Elektroden (4, 6) an den Außenflächen der zweiten Festelektrolyt-Platte (3) aufweist, wobei die Gasdiffusionskammer (18) zwischen dem Sauerstoff-Pumpelement (16) und dem Sauerstoff-Konzentrierungselement (8) gebildet wird.

4. Sauerstoffsensor nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Dicke der Gasdiffusionskammer (18), die dem Abstand zwischen dem Sauerstoff-Pumpelement (16) und dem Sauerstoff-Konzentrierungselement (8) entspricht, zwischen 20 und 100 µm (Mikrometer) beträgt.

5. Sauerstoffsensor nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß weiterhin eine Heizeinrichtung (2) vorgesehen ist, die eine Substratplatte (64) mit einer der Größe der ersten und zweiten Festelektrolyt-Platte (10, 3) entsprechenden Größe aufweist und die am Sauerstoff-Pumpelement (16) und/oder dem Sauerstoff-Konzentrierungselement (8) an deren äußeren Rändern angebracht ist, wobei die Breite der Ränder 0,7 mm übersteigt;

6. Sauerstoffsensor nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Fläche der die Gasdiffusionskammer (18) überdeckenden Elektrode (12) des Sauerstoff-Pumpelements (16) mehr als 3,0 mm<sup>2</sup> beträgt.

— Leerseite —

3910272

Nummer:  
Int. Cl.<sup>4</sup>:  
Anmeldetag:  
Offenlegungstag:

39 10 272  
G 01 N 27/50  
30. März 1989  
19. Oktober 1989

27

FIG. 1

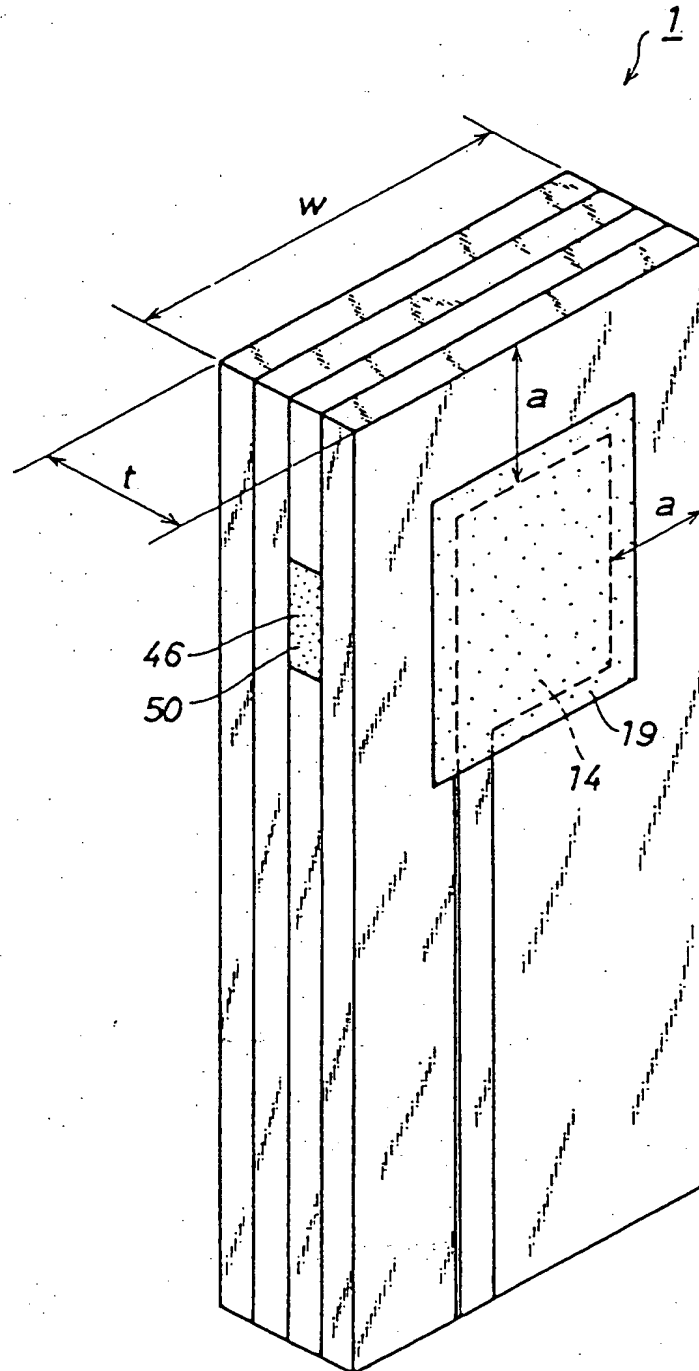
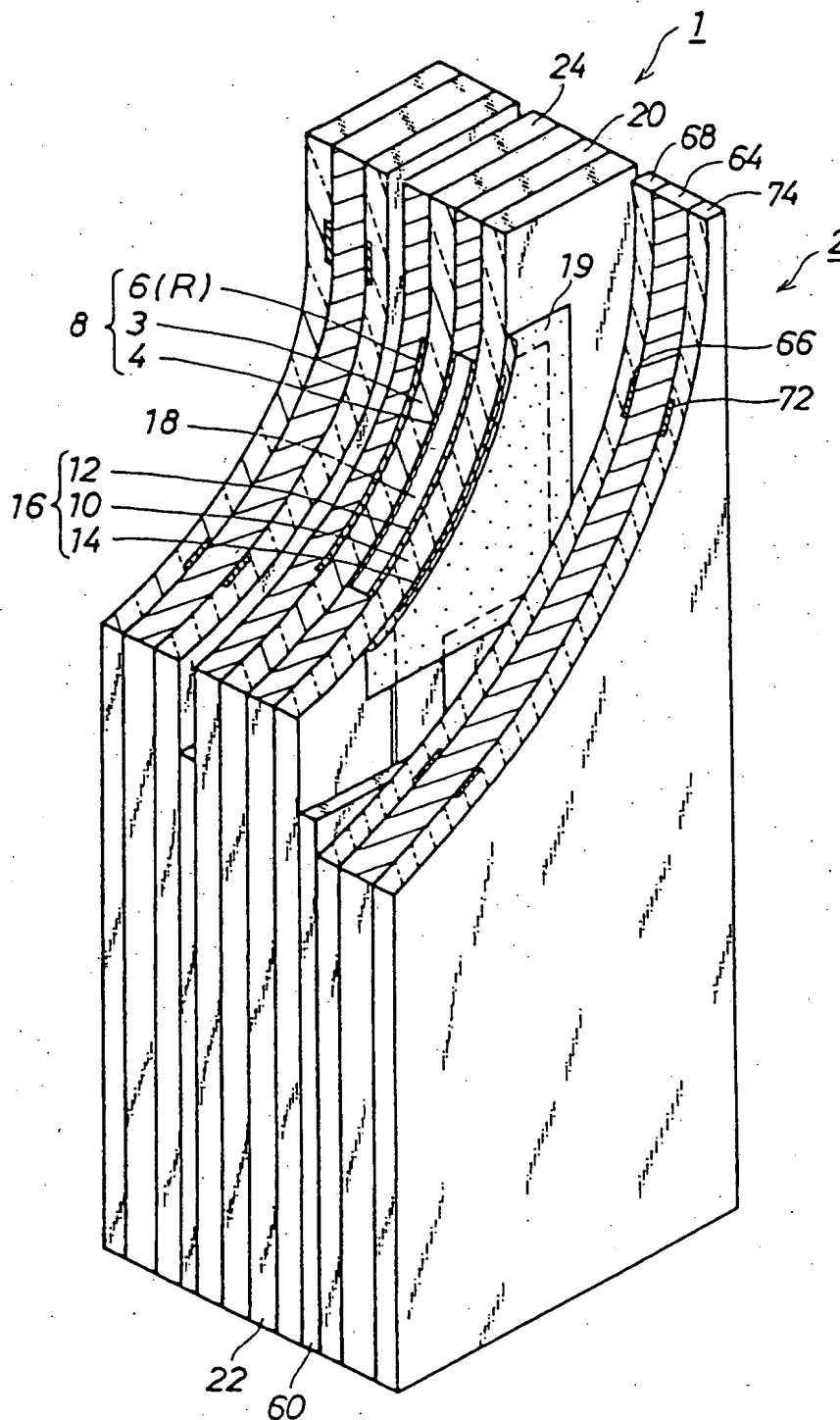
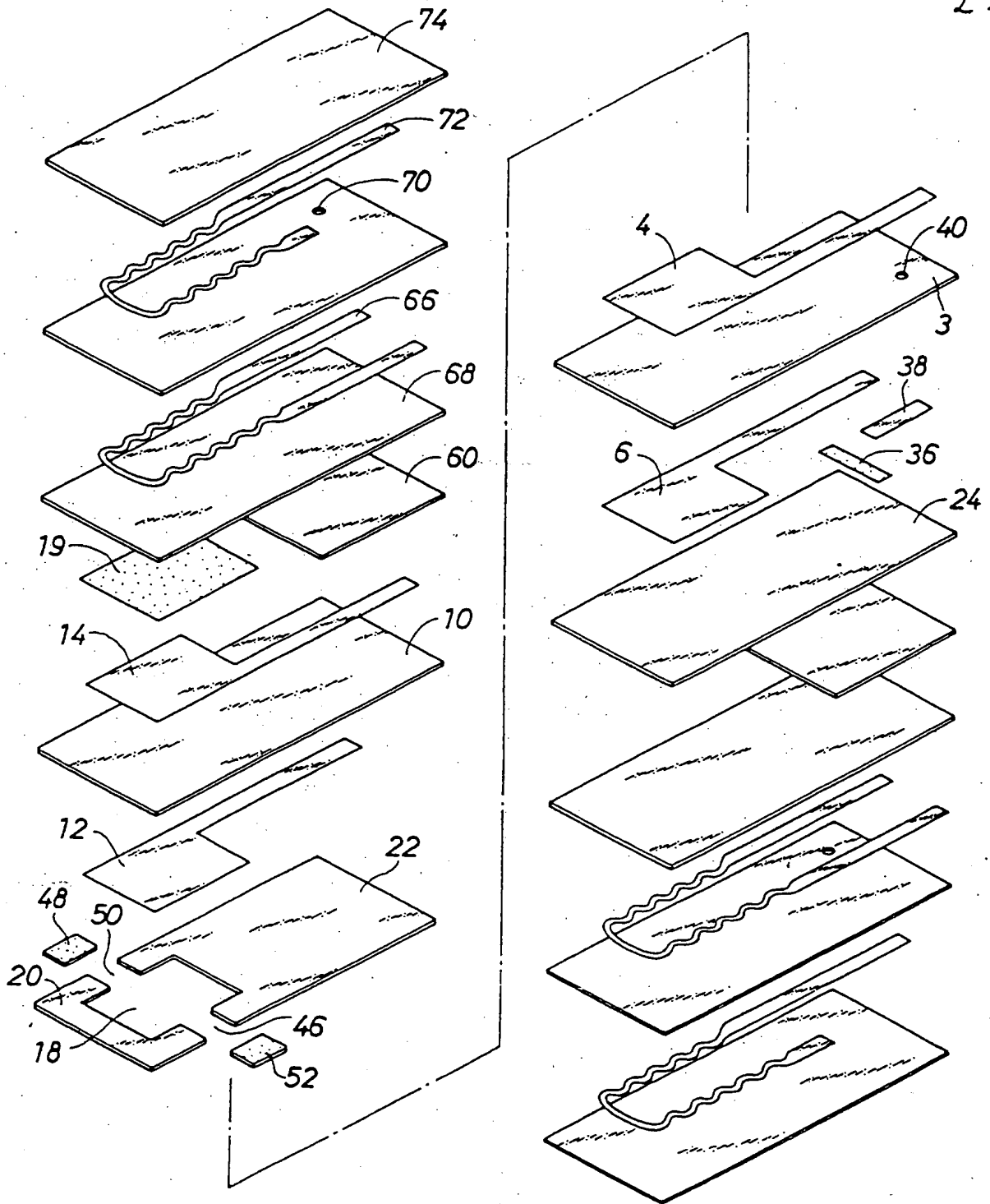


FIG. 2





3910272

30

FIG. 4

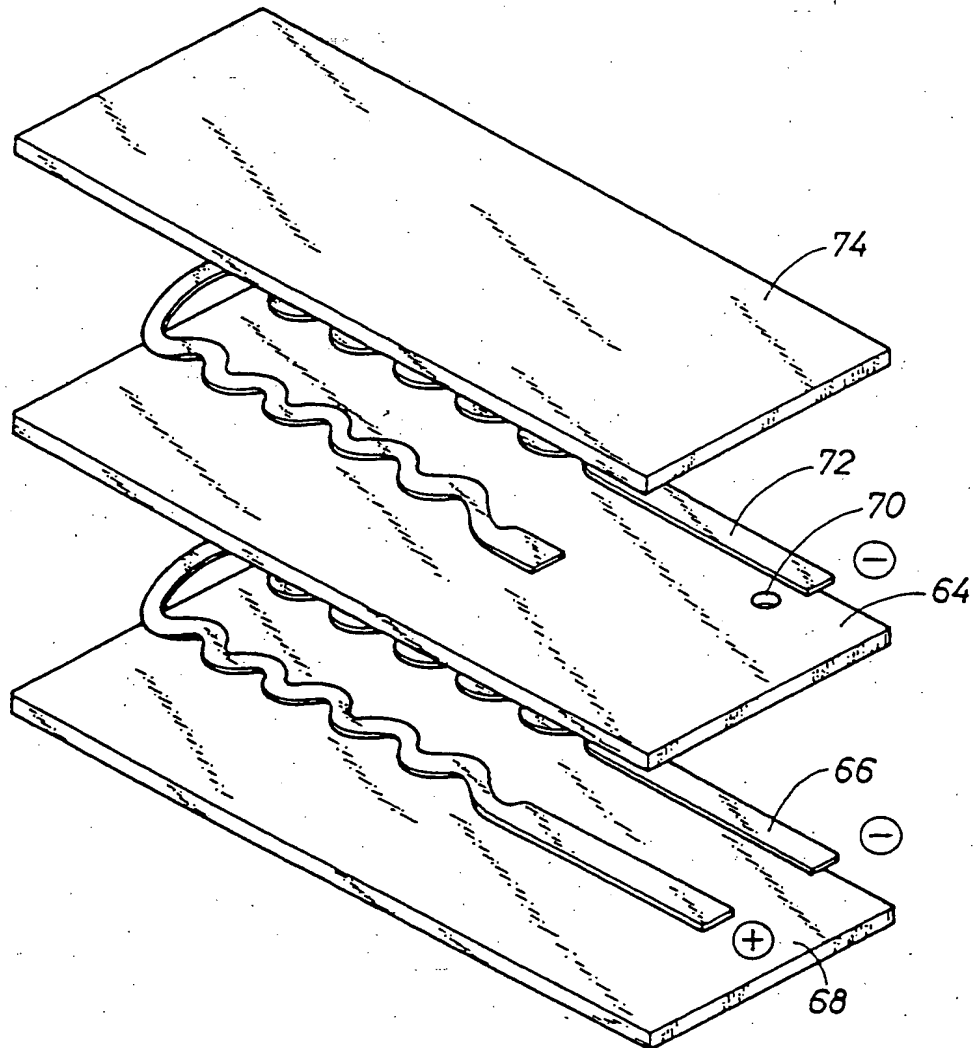


FIG. 5

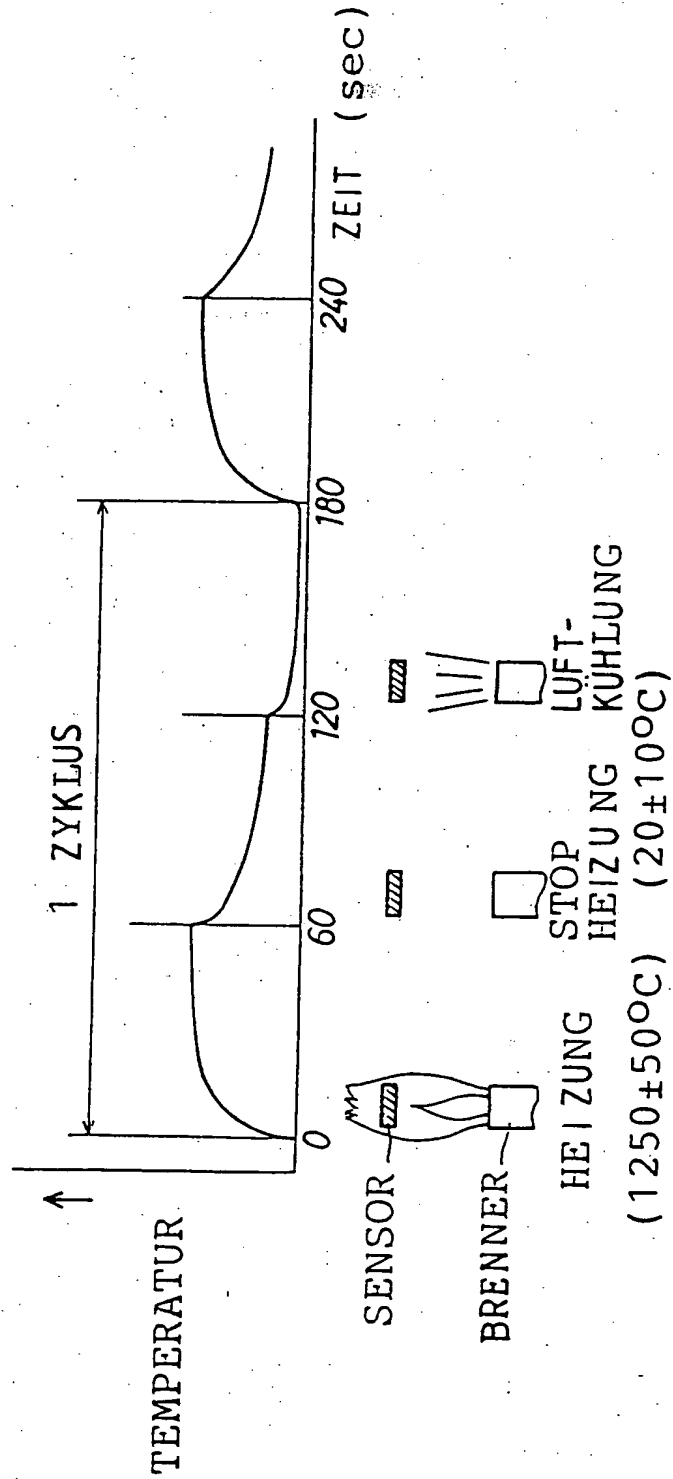


FIG. 6

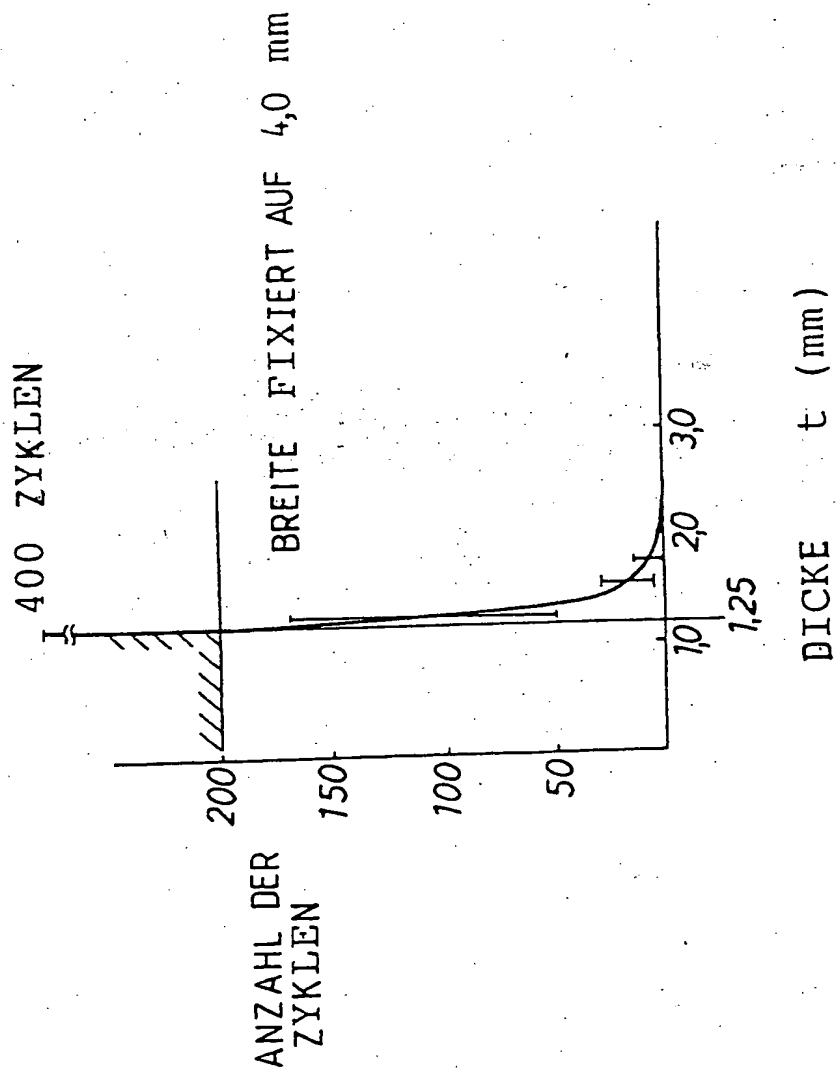
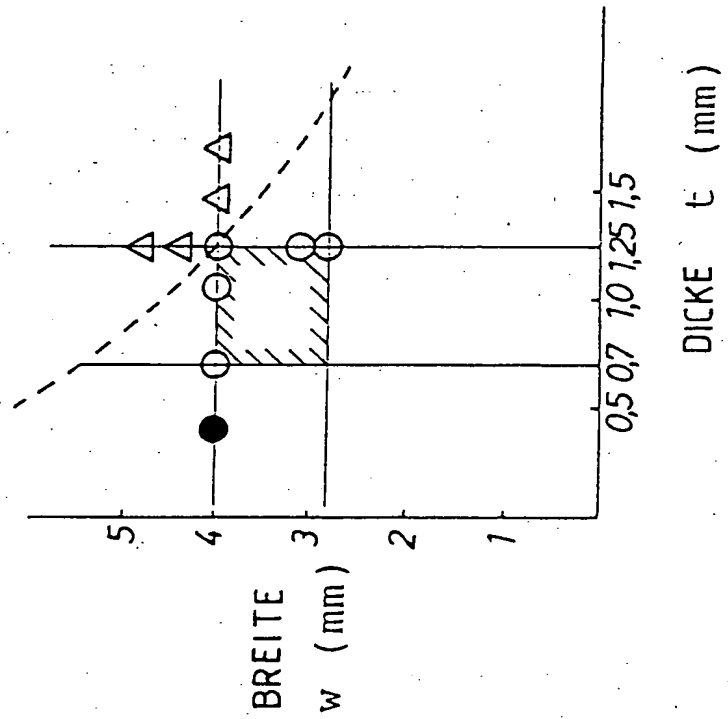




FIG. 7



3910272

34

FIG. 8

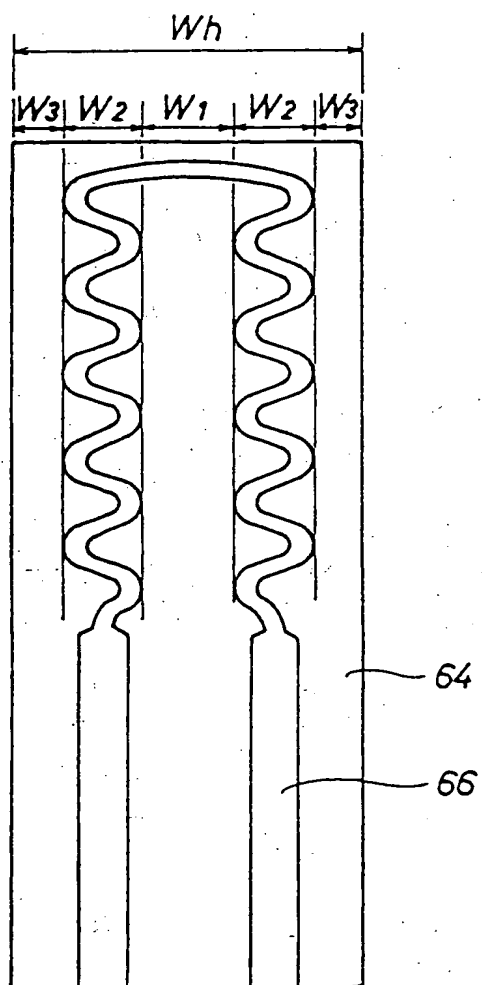


FIG. 9

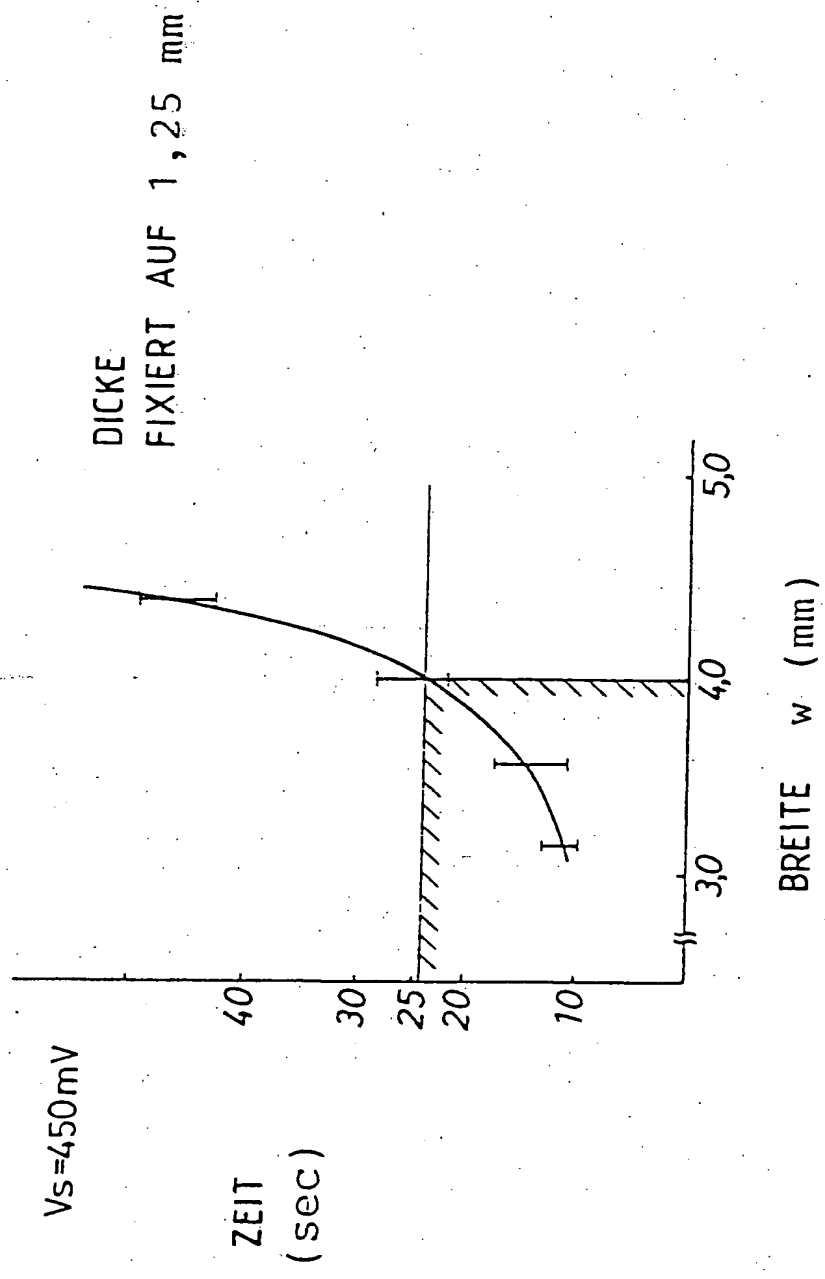
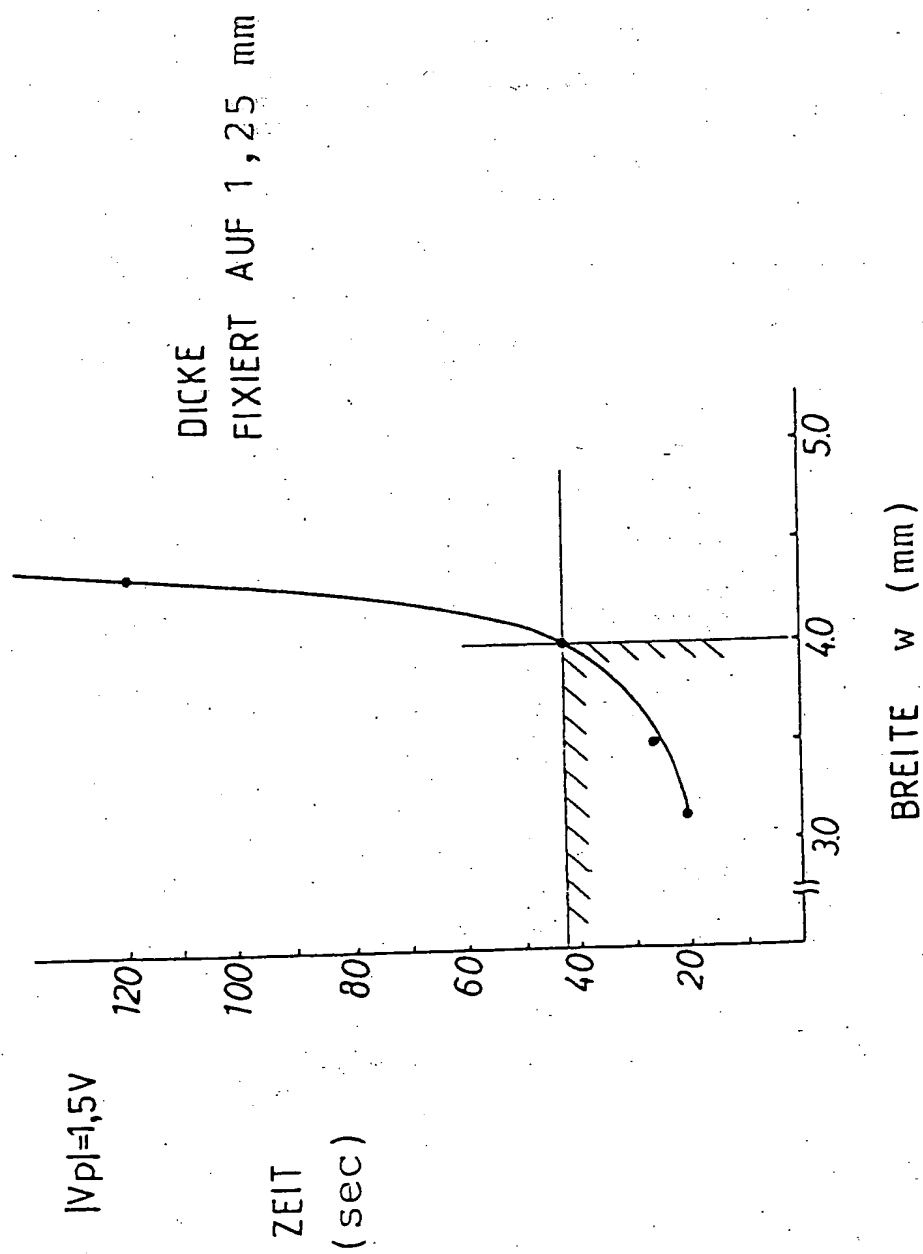


FIG. 10.



TW: AKTIVIERUNGSZEIT

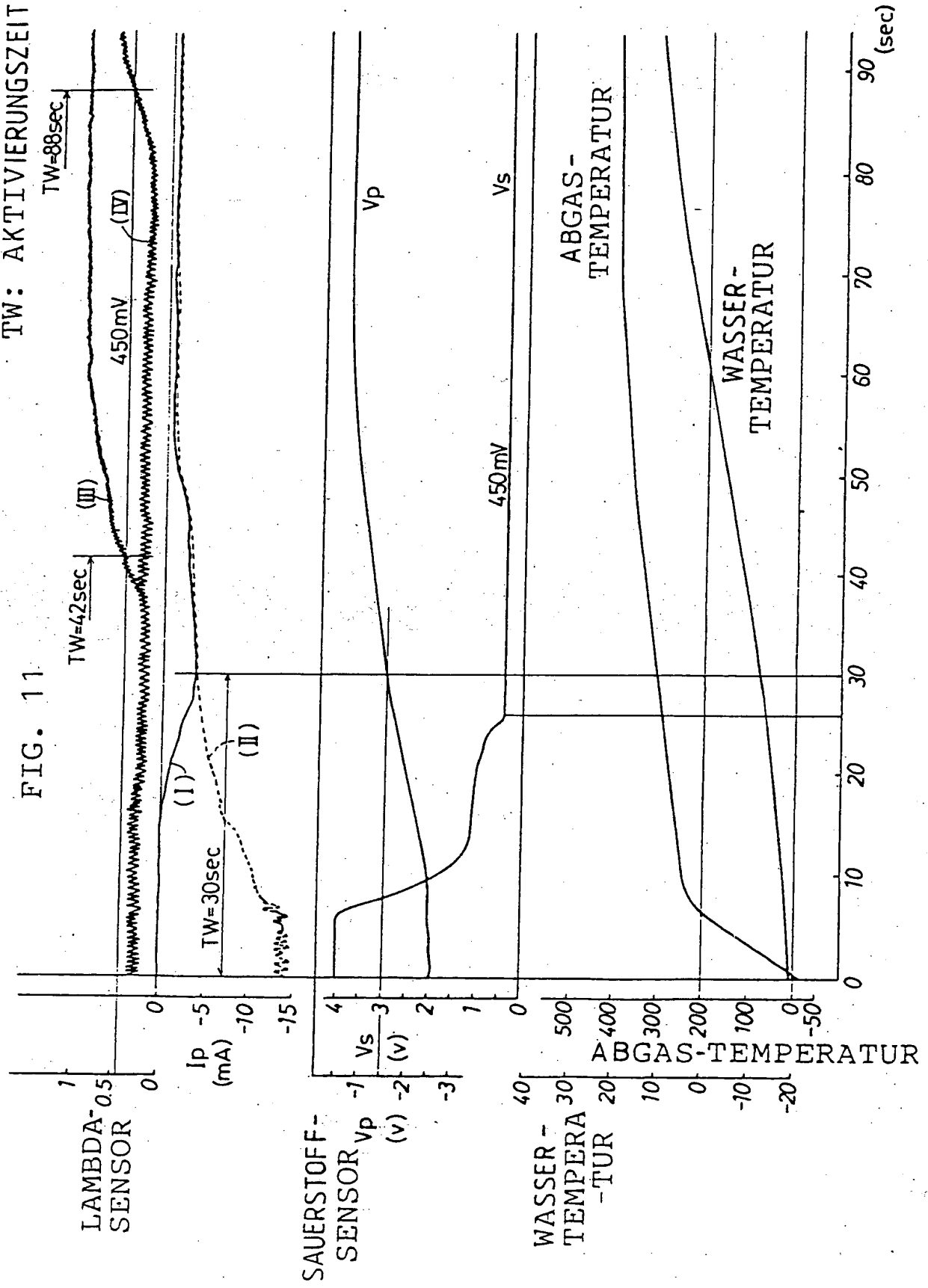


FIG. 12

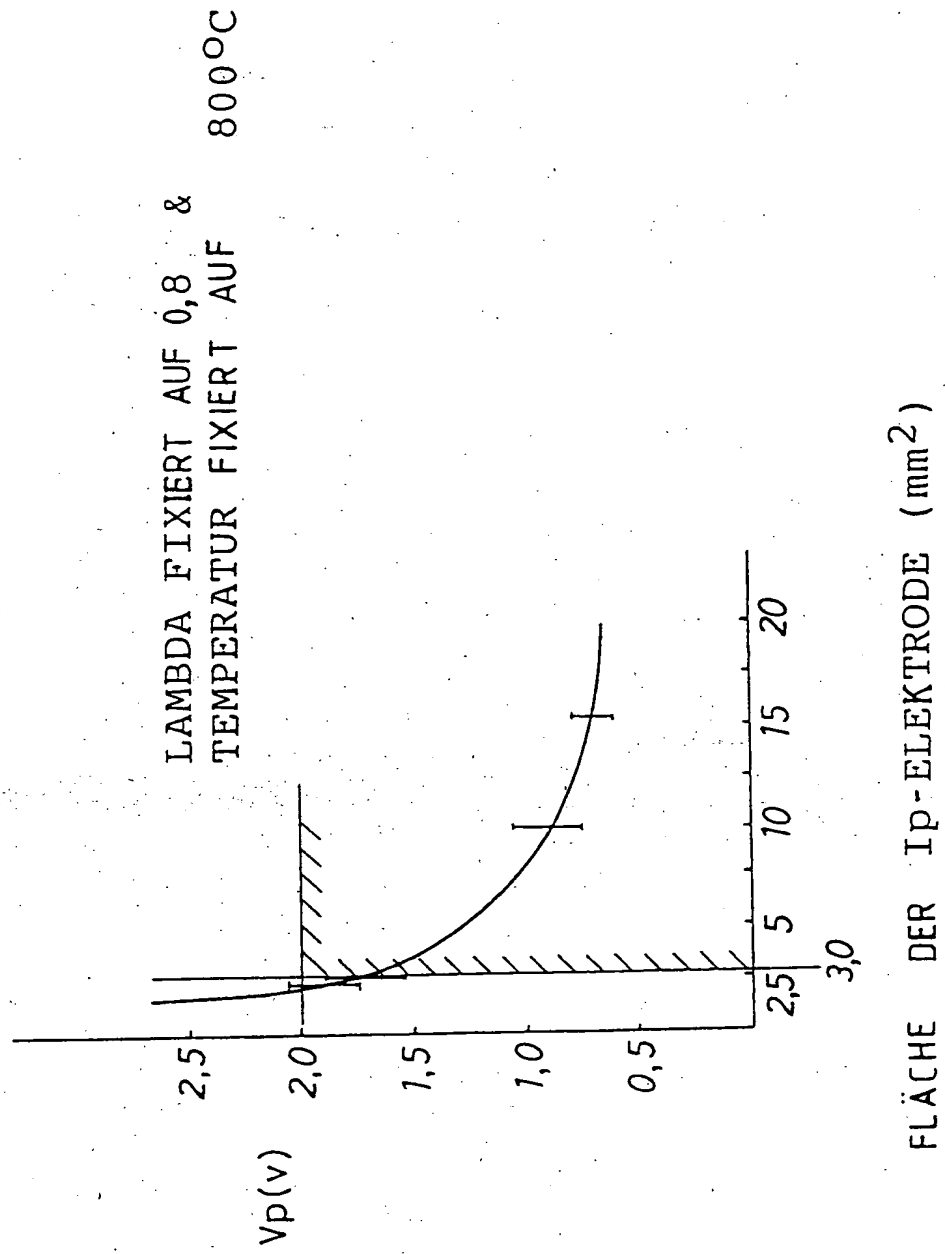
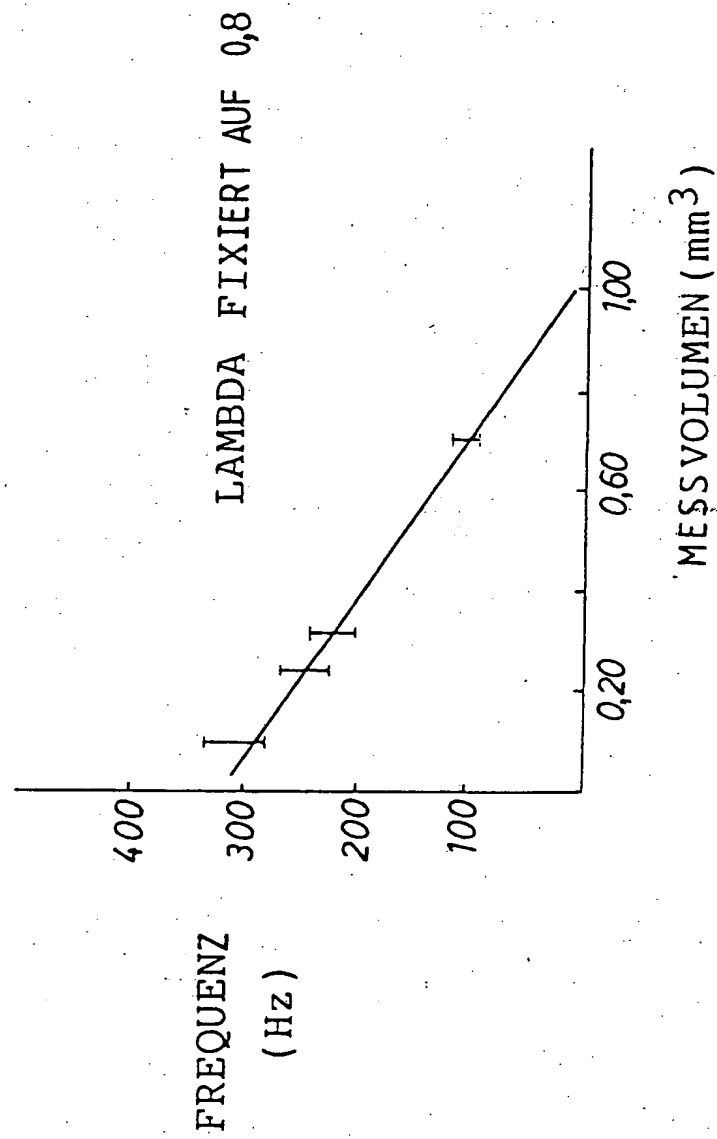


FIG. 13



3910272

FIG. 14

40

LAMBDA FIXIERT AUF 0,8 &  
ELEMENT-TEMPERATUR FIXIERT AUF 800°C

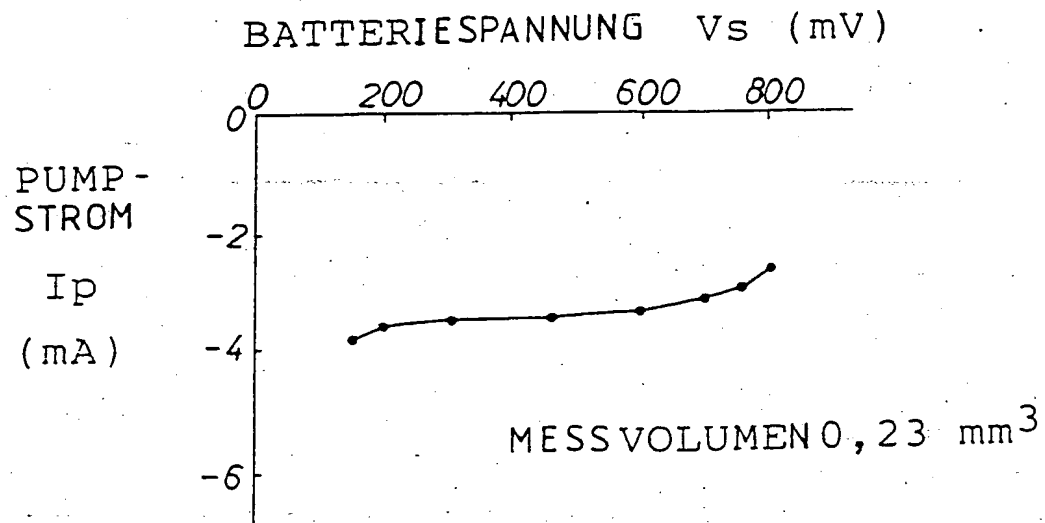


FIG. 15

LAMBDA FIXIERT AUF 0,8 &  
ELEMENT-TEMPERATUR FIXIERT AUF 800°C

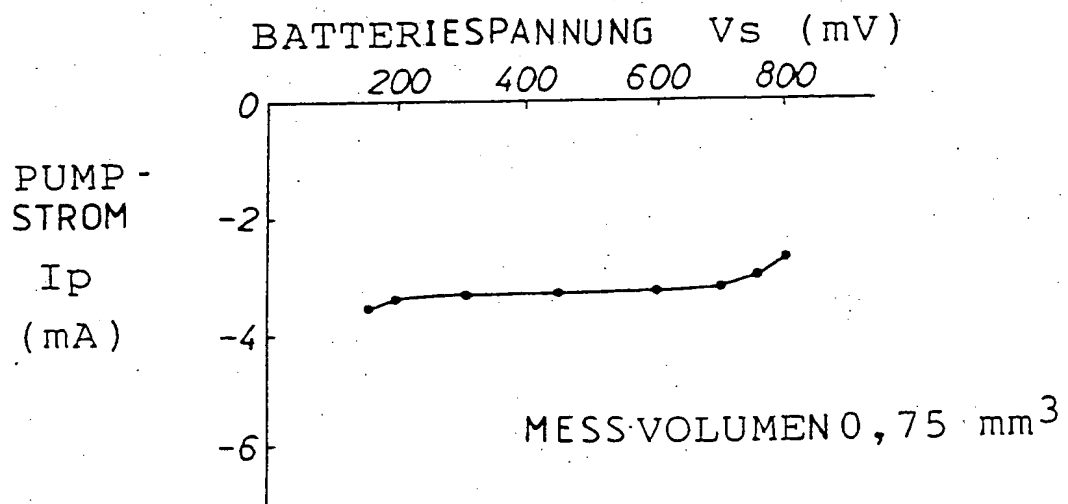




FIG. 16

DICKE  $t$  FIXIERT AUF 1,25 mm &  
BREITE  $w$  FIXIERT AUF 4,0 mm

